

Chương XII: DUNG DỊCH ĐIỆN LY

I. Sự khác biệt giữa dung dịch phân tử và dung dịch điện ly:

- Đối với dung dịch chứa các chất tan điện ly (axit, baz, muối), các giá trị π , ΔP , ΔT_s , ΔT_d xác định bằng thực nghiệm luôn luôn lớn hơn so với tính toán lý thuyết.

$$i = \frac{\Delta P'}{\Delta P} = \frac{\Delta T'}{\Delta T} = \frac{\pi'}{\pi} > 1$$

- Theo Van't Hoff, cần phải bổ sung thêm hệ số i vào công thức của định luật Raoult khi áp dụng cho các dung dịch axit, baz và muối:

$$\Delta P' = i \Delta P = i P_0 N_2 \quad \text{Với: } 1 < i \leq q = \text{tổng số ion trong phân tử (nếu sự điện ly hoàn toàn)}$$

$$\Delta T' = i \Delta T = i K C_m$$

$$\pi' = i \pi = i C_M R T$$

- ΔP , ΔT , π - tính theo các định luật Raoult

- $\Delta P'$, $\Delta T'$, π' - đo được bằng thực nghiệm.

- i - **hệ số đẳng trương** hay **hệ số Van't Hoff**. Về ý nghĩa i chính là số lần tăng lên của tổng nồng độ các tiểu phân chất tan (phân tử và ion) so với nồng độ phân tử chất tan.

- Các dung dịch chất điện ly dẫn điện trong khi nước nguyên chất không dẫn điện.

*Những tính chất trên được giải thích là vì dung dịch các chất tan axit, baz, muối đã điện ly, trong khi dung dịch phân tử thì không.

II. Sự điện ly và thuyết điện ly

1. Sự điện ly

a. Thuyết cổ điển Arrhenius:

- Sau khi hòa tan vào nước hoặc khi đun nóng, các chất axit, baz và muối phân ly thành những ion dương (cation) và ion âm (anion) gọi là sự điện ly.
- Các tính chất bất thường của dung dịch điện ly được giải thích do sự tăng số tiểu phân của dung dịch điện ly so với dung dịch phân tử.
- Tính dẫn điện của chúng được giải thích là do sự di chuyển định hướng của các ion dưới tác dụng của điện trường.

*Ưu điểm: giải thích được các tính chất bất thường của các dung dịch điện ly.

*Hạn chế: không kể đến tương tác giữa chất tan và dung môi

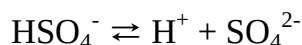
b. Thuyết điện ly hiện đại (Cablucop):

Khi cho một chất điện ly vào nước, những phân tử nước hướng các đầu của lưỡng cực về phía những ion trái dấu trên bề mặt tinh thể chất tan hình thành mối tương tác tĩnh điện.

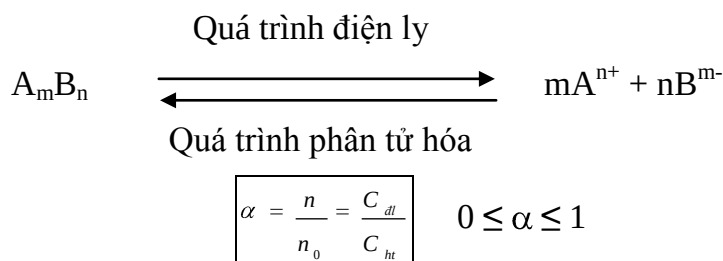
Cùng với sự chuyển động nhiệt nội tại, lực tương tác giữa các ion trên bề mặt tinh thể bị suy yếu làm cho các ion tách rời nhau và đi vào dung dịch. Đó là *hiện tượng điện ly*.

*Trong dd nước không có ion tự do, chỉ có các ion bị hydrat hóa.

- Nếu trong phân tử chất tan có nhiều kiểu liên kết thì sự phân ly sẽ xảy ra ưu tiên theo thứ tự: ở liên kết ion trước, rồi đến liên kết cộng hóa trị phân cực mạnh...



2. Độ điện ly α : là tỉ lệ giữa số phân tử điện ly (n) trên tổng số phân tử đã hòa tan trong dung dịch (n_0), hay cũng chính là nồng độ điện ly trên nồng độ hòa tan.

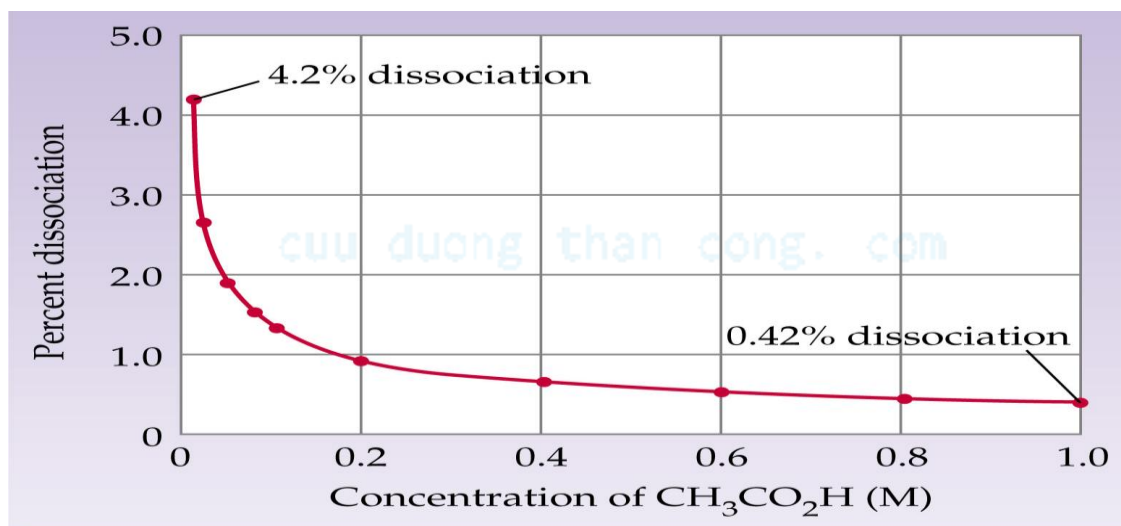


• **Phân loại:**

- Chất điện ly mạnh: $\alpha = 1$ (HCl, HNO₃, NaOH, KCl...). Thực tế dù là chất điện ly mạnh α chỉ =1 khi nồng độ dung dịch thật loãng.
- Chất điện ly yếu: $\alpha < 1$ (HCN, H₂CO₃, CH₃COOH, NH₄OH...)
- Chất không điện ly: $\alpha = 0$ (C₆H₁₂O₆, glycerin...)

• **Các yếu tố ảnh hưởng đến độ điện ly:**

- Bản chất chất tan và dung môi.
- Nồng độ dung dịch càng lớn độ điện ly càng giảm.
- Nhiệt độ càng tăng độ điện ly càng tăng.



• Quan hệ giữa α và hệ số Van't Hoff i:

	$A_mB_n \rightleftharpoons mA^{n+} + nB^{m-}$		
Ban đầu	n_0		
Phân ly	$n_0\alpha$	$mn_0\alpha$	$nn_0\alpha$
Cân bằng	$n_0(1-\alpha)$	$mn_0\alpha$	$nn_0\alpha$

$$\Rightarrow \alpha = \frac{i - 1}{q - 1}$$

- $q = m + n$ (tổng số ion do một phân tử điện ly)
- α : độ điện ly biểu kiến.

• Quy ước trong dung dịch nước 0,1N

+ **Chất điện ly mạnh:** $\alpha > 30\%$

+ **Chất điện ly trung bình:** $3\% < \alpha < 30\%$

+ **Chất điện ly yếu:** $\alpha < 3\%$

III. Cân bằng trong dung dịch chất điện ly yếu và hằng số điện ly:

1. Xét chất điện ly yếu đơn bậc: $AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$

Ban đầu: C_0

Điện ly: $C_0\alpha$ $C_0\alpha$ $C_0\alpha$

Cân bằng: $C_0(1 - \alpha)$ $C_0\alpha$ $C_0\alpha$

Khi đạt cân bằng hằng số cân bằng chính là hằng số điện ly:

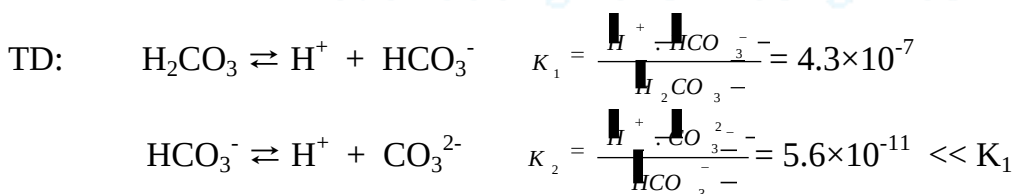
$$K_{AB} = \frac{C_{A^+} \cdot C_{B^-}}{C_{AB}} = \frac{(C_0 \alpha)^2}{C_0 (1 - \alpha)}$$

Đối với chất điện ly yếu ($\alpha \ll 1$) thì $(1 - \alpha) \approx 1$, do đó:

$$\Rightarrow K = C_0 \alpha^2 \Leftrightarrow \alpha \approx \sqrt{\frac{K}{C_0}}$$

=> Khi pha loãng (C_0 giảm), thì độ điện ly α tăng. (**Định luật pha loãng Ostwald**)

2. Đối với các chất điện ly yếu đa bậc: mỗi nấc điện ly có một hằng số điện ly, nhưng nấc điện ly càng về sau càng yếu:



***Chú ý:**

- Khi tính $[H^+]$ trong dung dịch H_2CO_3 chỉ tính $[H^+]$ của nấc thứ nhất.
- $[H^+]$ và $[HCO_3^-]$ trong K_1 và K_2 là như nhau.

TABLE 15.3

Stepwise Dissociation Constants for Polyprotic Acids at 25°C

Name	Formula	K_{a1}	K_{a2}	K_{a3}
Carbonic acid	H_2CO_3	4.3×10^{-7}	5.6×10^{-11}	
Hydrogen sulfide*	H_2S	1.0×10^{-7}	$\sim 10^{-19}$	
Oxalic acid	$H_2C_2O_4$	5.9×10^{-2}	6.4×10^{-5}	
Phosphoric acid	H_3PO_4	7.5×10^{-3}	6.2×10^{-8}	4.8×10^{-13}
Sulfuric acid	H_2SO_4	Very large	1.2×10^{-2}	
Sulfurous acid	H_2SO_3	1.5×10^{-2}	6.3×10^{-8}	

* Because of its very small size, K_{a2} for H_2S is difficult to measure and its value is uncertain.

IV. Cân bằng trong dung dịch chất điện ly mạnh và hoạt độ

1. Lý thuyết chất điện ly mạnh:

- Trong dung dịch chất điện ly mạnh xuất hiện lực tương tác giữa các ion, mỗi ion trong dd được bao quanh bởi các ion trái dấu (bầu khí quyển ion), còn xa hơn là các ion cùng dấu. Như vậy trong dd ion không hoàn toàn tự do.
- Ngoài ra, trong dung dịch chất điện ly mạnh có thể xảy ra sự liên hiệp ion (ví dụ $NaCl$, Na_2Cl^+ ...), khi pha loãng các liên hiệp ion này lại phân ly thành các ion đơn giản.
- Do vậy, số ion trong dung dịch chất điện ly mạnh nhỏ hơn số lượng tính theo lý thuyết. Độ điện ly trên thực tế thể hiện được gọi là độ điện ly biểu kiến.

2. Hoạt độ a:

- Trong dung dịch chất điện ly mạnh, người ta dùng khái niệm hoạt độ a thay cho khái niệm nồng độ C: $a = f.C$ $0 < f < 1$